

## COMPOSITIONS THERMOPLASTIQUES RENFORCEES AUX CHOCES COMPRENANT UN POLYAMIDE ET UN COPOLYMERE A BLOCS.

5           La présente invention se rapporte au domaine des compositions thermoplastiques renforcées aux chocs, particulièrement aux compositions à base de polyamides renforcés aux chocs à l'aide d'un copolymère à blocs.

10           Les compositions thermoplastiques de l'invention sont utiles dans tous les domaines d'applications des polyamides, particulièrement dans les domaines exigeant un bon comportement thermomécanique à basse et à haute température tels que l'automobile, le sport l'isolation électrique et la protection d'appareillages électriques ou électroniques.

15           Depuis le début des années 60, de nombreux efforts ont été entrepris pour décrire des compositions de polyamides, désignés ci-après par PA à la résistance améliorée, dont résultent de nombreux brevets.

20           Il a été montré qu'une incorporation appropriée d'une phase élastomère dispersée est efficace pour fabriquer des polyamides extrêmement résistants. La stratégie consiste à disperser de petites particules dans la matrice thermoplastique, qui doit ensuite cristalliser entre les "murs" constitués par ces particules. C'est ce que l'on appelle une cristallisation dans une géométrie confinée.

25           Le renforcement aux chocs des thermoplastiques fragiles tels que les polyamides est bien connu. Les grandes méthodes générales utilisées pour modifier des thermoplastiques afin d'obtenir un ensemble de propriétés désirées telles que l'addition de polymères fonctionnels / réactifs, le greffage ou la polymérisation in situ ("reactive blending") et l'addition de copolymères greffés ou à blocs sont de manière générale applicables aux polyamides. Exception faite de la voie consistant en la réalisation de la miscibilité thermodynamique. Grâce à celle-ci, les polymères vinyliques sont notamment  
30           renforcés par ajout de copolymères à blocs comprenant un bloc polyméthacrylate de méthyle (PMMA) miscible avec la matrice thermoplastique. En effet, aucun polymère n'a démontré une miscibilité suffisante avec les polyamides pour que cette voie ne s'applique.

A titre indicatif on peut citer FR 2812928 qui décrit des compositions à base de PA renforcé aux chocs par l'ajout d'un élastomère EPDM et d'un polyéthylène greffés par l'anhydride maléique.

On peut aussi citer les travaux réalisés spécifiquement avec des additifs chocs à base de PMMA ou comprenant une séquence à base de PMMA. En effet, les polyamides et les copolymères comprenant une séquence PMMA sont immiscibles. Les solutions trouvées pour résoudre ce problème sont :

- un système à trois constituants, où l'agent compatibilisant est miscible à la fois avec le polyamide et avec l'additif. C'est le cas par exemple de mélanges PA / PMMA compatibilisés par des poly(éther-*bloc*-amide) (PEBAX® d'ATOFINA) à base poly(éthylène glycol) (PEG) ( J. Mater. Sci. 1998, 33, 3729). Le bloc polyamide du PEBAX est miscible avec le PA, alors que le bloc PEG présente des interactions favorables avec le PMMA.
- un système à trois constituants, où l'agent compatibilisant réagit avec le groupement terminal du PA et est miscible avec l'additif. C'est le cas de mélanges PA-6 / PMMA compatibilisés par des polymères styrène-anhydride maléique (SMA) ( Polymer 1998, 39, 4985), PA-6 / core-shell avec écorce à base de PMMA compatibilisés par des SMA et PA-6 / core-shell de type polymère greffé méthacrylate de méthyle-styrène-butadiène (MBS) compatibilisés par des résines époxydes à base de DGEBA ou phénoxy (Polymer1994, 35, 2764).

Cette méthode correspond à celle que Bonner et Hope ( Blackie Academic, Glasgow 1993, 46) ont appelé "addition de polymères fonctionnels / réactifs".

- système sans agent compatibilisant, avec simplement réaction entre le polymère réactif (l'additif) et le PA (amine terminal). Le polymère réactif peut être par exemple un core-shell réactif ( Polymer 1993, 34, 1874).

Cette méthode correspond à la fois au "greffage ou à la polymérisation *in situ*" et à "l'addition de copolymères greffés ou à blocs" d'après Bonner et Hope.

- La demanderesse cherchant à mettre au point des compositions thermoplastiques à base de polyamides renforcées aux chocs par un moyen simple, peu coûteux, facile à mettre en oeuvre et ne nécessitant pas l'ajout

d'agent compatibilisant a trouvé que certains copolymères à blocs bien que immiscibles avec les polyamides peuvent les renforcer efficacement.

En effet, la demanderesse a trouvé que les mélanges à base d'un polyamide et d'un copolymère à blocs ayant au moins un bloc PMMA  
5 fonctionnalisé ou non, syndiotactique à un taux supérieur à 60% et au moins un bloc à caractère élastomère présentent d'excellentes propriétés thermomécaniques bien que les constituants des mélanges soient totalement non miscibles.

Les compositions de l'invention présentent un excellent comportement  
10 mécanique à basse comme à haute température et apportent une solution efficace au problème évoqué précédemment.

L'adhésion interfaciale entre les phases de PA et de tribloc SBM n'est certainement pas étrangère au renforcement spectaculaire obtenu.

Il n'est pas exclu au vu de ces résultats qu'une réaction ait eu lieu entre  
15 un des blocs du tribloc SBM et les fonctions amines terminales du PA. Les réactions les plus probables sont celles avec le bloc PMMA, dans le cas où les groupements esters seraient hydrolysés en acides ou transformés en anhydrides à la température élevée de mise en œuvre (250°C en consigne, résultant en une température de matière locale de 260 à 290°C), ou  
20 éventuellement avec le bloc PB, dans le cas où il ne serait pas suffisamment stabilisé. Une proportion même très faible de molécules greffées pourrait avoir des conséquences importantes sur l'adhésion interfaciale.

Le premier objet de l'invention est une composition thermoplastique comprenant :

- 25
- de 60 à 99 % en poids d'au moins un polyamide (I)
  - de 1 à 40 % en poids d'au moins un copolymère à blocs (II)

La composition de l'invention peut comprendre en outre jusqu'à 20% en poids du poids total de la composition d'un additif renforçateur aux chocs (III). La contribution totale de (II) et (III) ne doit pas dépasser 50% en poids du poids  
30 total de la composition.

La composition de l'invention comprend en outre tous les additifs nécessaires à sa stabilité et à sa mise en œuvre tels que les stabilisants

thermiques et anti-UV, les antioxydants, les plastifiants, les agents de transformations ou « processing-aids », les agents antistatiques, les colorants et les pigments.

La composition selon l'invention peut également contenir entre 0 et  
5 10 % en poids d'humidité.

Selon une forme préférentielle de l'invention la composition comprend

- de 80 à 98% de (I)
- de 2 à 30% de (II)

**S'agissant des polyamides** ils ont une masse moléculaire moyenne  
10 en nombre  $\overline{Mn}$  en général supérieure ou égale à 25000 et avantageusement comprise entre 40000 et 100000. Leur masse moléculaire moyenne en poids  $\overline{Mw}$  est en général supérieure à 40000 et avantageusement comprise entre 50000 et 100000. Leur viscosité inhérente (mesurée à 20°C pour un échantillon de 5.10<sup>-3</sup> g par cm<sup>3</sup> de méta-crésol) est en général supérieure à 0,7.

15 A titre d'exemple de polyamides aliphatiques résultant de la condensation d'une diamine aliphatique ayant de 6 à 12 atomes de carbone et d'un diacide aliphatique ayant de 9 à 12 atomes de carbone on peut citer :  
le PA 6-12 résultant de la condensation de l'hexaméthylène diamine et de l'acide 1,12-dodecanedioïque,  
20 le PA 9-12 résultant de la condensation de la diamine en C9 et de l'acide 1,12-dodecanedioïque,  
le PA 10-10 résultant de la condensation de la diamine en C10 et de l'acide 1,10-decanedioïque,  
jusqu'à 3000 ppm par rapport à la quantité de polyamide et avantageusement  
25 entre 50 et 1000 ppm.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un mélange de polyamides.

Avantageusement le polyamide est choisi parmi les PA-6 de BASF connus sous l'appellation ULTRAMID BS 700 ou B4 et les PA-11 et PA-12  
30 d'ATOFINA plus connus sous BECNO, AECNO ou AESNO.

Selon l'invention le copolymère à blocs (II) répond à la formule générale suivante :

Y-B-Y' dans laquelle B est un bloc à caractère élastomère, Y et Y' peuvent être de composition chimique identique ou non. Ils sont thermodynamiquement incompatibles avec le bloc B.

Le bloc B est un élastomère pouvant appartenir à la famille des polyoléfines, polyacrylates, polyurethanes polyethers tels que polyoxyéthylène ou polyoxypropylène, élastomères nitriles. Notamment le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être un alcène tel que l'isobutylène, un acrylate ou un méthacrylate à chaîne longue tel que l'acrylate de butyle ou l'acrylate de 2-éthyl-hexyle ou un diène choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène. B est choisi avantageusement parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) partiellement ou totalement hydrogénés. Parmi les polybutadiènes on utilise avantageusement ceux dont la température de transition vitreuse, Tg, est la plus faible, par exemple le polybutadiène-1,4 de Tg (vers -90°C) inférieure à celle du polybutadiène-1,2. (vers 0°C). Les blocs B peuvent aussi être hydrogénés. On effectue cette hydrogénation selon les techniques habituelles. De préférence les blocs B sont constitués en majorité de polybutadiène-1,4.

Avantageusement la Tg de B est inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -40°C.

Y et Y' peuvent être obtenus par la polymérisation d'au moins un monomère choisi dans le groupe contenant le styrène et les méthacrylates à chaîne courte tels que le méthacrylate de méthyle. Cependant si Y est un bloc composé majoritairement de styrène, alors Y' est différent d'un bloc composé majoritairement de styrène.

Préférentiellement Y' désigné ci-après par M est constitué de monomères de méthacrylate de méthyle ou contient au moins 50% en masse de méthacrylate de méthyle, de préférence au moins 75% en masse de méthacrylate de méthyle. Les autres monomères constituant ce bloc peuvent être des monomères acryliques ou non, être réactifs ou non. A titre d'exemples non limitatifs de fonctions réactives on peut citer : les fonctions oxiranes, les

fonctions amines, les fonctions anhydrides, les fonctions acides carboxyliques. Le monomère réactif peut être un monomère hydrolysable conduisant à des acides. Parmi les autres monomères pouvant constituer le bloc Y' on peut citer à titre d'exemples non limitatifs le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de tertio-butyle.

Avantageusement M est constitué de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) syndiotactique à au moins 60%.

Lorsque Y est de composition chimique différente de Y', comme dans le cas des exemples ci-dessous, Y est désigné par S. Ce bloc peut être obtenu par la polymérisation de composés vinylaromatiques tels que par exemple le styrène, l' $\alpha$ -méthyl styrène, le vinyltoluène, les vinylpyridines. La Tg de Y (ou S) est avantageusement supérieure à 23°C et de préférence supérieure à 50°C.

Le copolymère triblocs, Y-B-Y', selon l'invention est désigné par la suite par S-B-M.

Selon l'invention le S-B-M a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le tribloc SBM avantageusement a la composition suivante exprimée en fraction massique, le total étant 100% :

M : entre 10 et 80% et de préférence entre 15 et 70%.

B : entre 2 et 80% et de préférence entre 5 et 70%.

S : entre 10 et 88% et de préférence entre 5 et 85%.

Selon l'invention le SBM peut contenir au moins un dibloc S-B dans lequel les blocs S et B ont les mêmes propriétés que les blocs S et B du tribloc S-B-M. Ils sont constitués des mêmes monomères et éventuellement comonomères que les blocs S et les blocs B du tribloc S-B-M.

Le dibloc S-B a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 5000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 10000 et 200000 g/mol. Le dibloc S-B est avantageusement constitué d'une fraction massique en B comprise entre 5 et 95% et de préférence entre 15 et 85%.

Le mélange de dibloc S-B et de tribloc S-B-M est désigné ci-après SBM. Ce mélange comprend avantageusement entre 5 et 80% de dibloc S-B pour respectivement de 95 à 20% de tribloc S-B-M.

Un avantage de ces compositions à blocs, SBM, est qu'il n'est pas  
5 nécessaire de purifier le S-B-M à l'issue de sa synthèse. Autrement dit, le composant (II), selon la présente invention peut très bien être un mélange de diblocs S-B et de triblocs S-B-M.

S'agissant du composé III il est choisi parmi les élastomères et additifs  
chocs ces produits sont connus en eux-mêmes, ils sont décrits par exemple  
10 dans ULLMAN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 5e édition Vol A 23 pages 255-261, le contenu étant incorporé dans la présente demande. Les additifs préférés sont ceux décrits dans les exemples.

Lorsque les SBM portent des fonctions réactives, celles-ci sont, de  
préférence portées pas le bloc M et introduites à la hauteur de 20% en mole par  
15 rapport à M.

La composition de l'invention peut être utilisée telle quelle pour la  
réalisation d'objets par injection, extrusion, soufflage ou moulage.

La composition selon l'invention peut aussi être utilisée comme  
constituant de matériaux composites en combinaison avec des fibres de verre,  
20 fibres de carbone ou autres dérivés du carbone, fibres métalliques ou fibres textiles. Elle peut être aussi utilisée dans la réalisation d'alliages polymères tels que polyamide/polyoléfine (orgalloy).

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

25

### **Exemples :**

#### **Composés**

Les produits suivants sont utilisés dans les exemples :

30 Polyamide : le polyamide 12 d'ATOFINA (PA-12<sub>v</sub>)

$$M_n = 24.4 \text{ kg/mol} \quad M_w/M_n = 2.35$$

$$\text{Indice d'amine} = 0.028 \pm 0.003 \text{ meq/g}$$

La distribution de masse est déterminée par chromatographie à perméation de gel sur un appareil GPC haute température du type Waters 150-C ALC/GPC avec l'alcool benzylique à 130°C comme éluant. Préalablement à la mesure, le polyamide est solubilisé 4 heures à 130°C.

- 5 Le dosage des fins de chaînes  $\text{NH}_2$  est réalisé par potentiométrie. L'échantillon est dissous dans du *m*-crésol à chaud (120°C). Le dosage potentiométrique est réalisé sur un appareil Pot DL40, à 60°C. L'écart-type est calculé sur 2 mesures.

• Lotader 4700 (Atofina) : contient  $29.5 \pm 3.0$  % d'acrylate d'éthyle et  $1.3 \pm 0.2$  % d'anhydride maléique, le reste étant du polyéthylène (PE)

$M_n = 16.2$  kg/mol

$M_w / M_n = 5.8$

MFI = 6 à 8 g/10 min

1 à 2 % de cristallinité (DSC)

synthétisé par polymérisation radicalaire à haute pression.

• EPRm Exxelor<sup>TM</sup> VA 1801 (Exxon) : rapport éthylène / propylène 70/30  
0.7% d'anhydride maléique en masse  
MFI (230°C, 10 kg) = 9 g/10 min  
 $T_g = -42^\circ\text{C}$  (DSC).

• SBM-00.17 : Composition S/B/M : 32,4/36/31,6

$M_n(\text{PS}) = 21.9$  kg/mol

$M_w / M_n (\text{PS}) = 1.5$

3% PS dans SB

31% SB dans SBM.

• SB[MA]-237 :  $\text{S}_{34}\text{B}_{31}[\text{M}_{34}\text{A}_1]$   
 $M_n(\text{PS}) = 23.3$  kg/mol  
 $M_w / M_n (\text{PS}) = 1.17$



3% PS dans SB

28% SB dans SBM.

### **Mise en œuvre et composition des mélanges :**

5

Les produits utilisés sont sous forme de granulés. Le copolymère à blocs SB[MA]-237 initialement sous forme de grumeaux issus de leur précipitation suite à la synthèse a donc été fondu à 150°C sur une calandre Lescuyer à deux rouleaux, puis granulé. Les produits sont étuvés pendant 8 heures sous vide à 80°C.

10

Les mélanges ont été réalisés sur une extrudeuse co-rotative Werner 30, avec le profil de vis 52A3, un profil de température plat à 250°C, un débit de 10 kg/h et une vitesse de rotation des vis de 300 t.p.m., puis granulés.

15

Le tableau 1 résume les compositions des mélanges préparés. Les exemples 1 à 5 sont des exemples témoins hors invention. Les exemples 6 à 8 sont des exemples selon l'invention.

Produits	1	2	3	4	5	6	7	8
PA-12 <sub>v</sub>	100	90	80	90	80	90	80	80
Lotader 4700		10	20					
EPR <sub>m</sub> VA1801				10	20			
SBM-00.17						10	20	
SB[MA]-237								20

**Tableau 1. Composition des mélanges réalisés**

20

### **Tests de caractérisation et résultats :**

#### **Préparation des éprouvettes pour les mesures de flexion 3 points et de choc Charpy**

25

Les différentes conditions expérimentales de préparation des barreaux utilisés par la suite pour les mesures de flexion 3 points et de choc Charpy sont décrites ci-dessous :

Des barreaux de dimensions 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup> sont obtenus par injection des granulés dans une presse Battenfeld 800 CDC. La vitesse de

rotation des vis est de 130 t.p.m. et les températures d'injection sont de 250/270°C.

### **Module flexion 3 points**

5 Les mesures du module flexion 3 points (norme ISO 178:93) des éprouvettes décrites précédemment sont réalisées à 23°C sur un dynamomètre robotisé Zwick 1465. La vitesse d'essai est de 2 mm/min, avec un extensomètre capteur déplacement, une cellule de mesure de 1000 N et une portée de 64 mm.

### **10 Choc Charpy (éprouvettes entaillées)**

Les éprouvettes décrites précédemment sont entaillées par paquets de 20 à l'aide d'un appareil Notch Vis de CEAST afin d'avoir une profondeur sous entaille de 8 mm. Elles sont ensuite conditionnées pendant au moins 18 heures dans une pièce régulée à 23°C et avec un taux d'humidité de 50 %, avant d'être placées pendant au moins 30 minutes à la température de l'essai désiré, c'est-à-dire 23, 0, -10, -20, -30 ou -40°C.

Pour tous les exemples, les mesures de choc Charpy sont effectuées conformément à la norme ISO 179-1 / 1eA sur un appareil de test choc Zwick Z 5102 numérique, muni de pendules d'énergie respective 1, 2 et 4 J (normés, vitesse 2.9 m/s). L'énergie corrigée de la part de frottement, E, absorbée par le pendule lors du choc, est directement reliée à la résilience Res par la relation :

$$Res = \frac{E}{e.b} \quad , \text{ où } e \text{ est l'épaisseur de l'éprouvette et } b \text{ la largeur sous entaille.}$$

### **Analyse mécanique dynamique (DMA)**

25 Les mesures de DMA ont été réalisées sur un appareil DMA 2980 de TA Instruments. Les échantillons utilisés sont des demi-barreaux de choc de dimensions 40 x 10 x 4 mm<sup>3</sup>. Le mors de flexion encastrée double est utilisé dans le mode de flexion encastrée simple, avec une longueur utile entre les mors de 18 mm. Toutes les mesures ont été effectuées à la fréquence de 1.6 Hz et avec une amplitude d'oscillation de 40 µm. Des points de mesure ont été enregistrés de -140 à 180°C avec un échauffement par paliers d'incrément

3°C. Les modules de conservation dynamique et de perte  $E'$  et  $E''$ , ainsi que la tangente de l'angle de phase  $\tan \delta = E''/E'$  des échantillons sont mesurés.

## **RESULTATS**

### **5 Résultats de DMA**

Les Figures I-a et I-b (annexe 1) montrent respectivement les courbes du module de conservation dynamique  $E'$  et de  $\tan \delta$  en fonction de la température (T) des échantillons de composition 80/20, comparées à celles du PA-12<sub>v</sub> pur.

Les températures de transition vitreuse déterminées par DMA sont résumées dans le Tableau 2.

	PB	EPRm	Lotader	PA	PS	PMMA
PA-12 <sub>v</sub> (exemple 1)	-	-	-	61	-	-
PA-12 <sub>v</sub> / Lotader 4700 80/20 (exemple 3)	-	-	-35	61	-	-
PA-12 <sub>v</sub> / EPRm VA1801 80/20(exemple 5)	-	-44	-	61	-	-
PA-12 <sub>v</sub> / SBM-00.17 80/20(exemple 7)	-83	-	-	61	106	130
PA-12 <sub>v</sub> / SB[MA]-237 80/20 (exemple 8)	-77	-	-	58	106	127

15 **Tableau 2.**  $T_g$  (°C) déterminée par DMA (courbes  $\tan \delta$ )

A noter tout d'abord que le pic observé à -60°C sur les courbes  $\tan \delta$  correspond à la transition  $\beta$  du PA-12<sub>v</sub>.

20 Comme le taux de PMMA dans le copolymère à blocs SB[MA]-237 est faible, sa température de transition vitreuse ne peut pas être observée par DMA.

Il n'y a pas de décalage significatif de la valeur de  $T_g$  du PA dans les mélanges par rapport au PA pur et des différents constituants des copolymères à blocs entre les mélanges concernés. Cela indique qu'il n'y a de miscibilité entre aucun des constituants considérés.

Le module à 23°C du PA modifié par 20% de SBM ou de SB[MA] est légèrement plus faible que celui du PA pur, alors que les modules des étalons sont nettement diminués. A 90°C, la valeur du module du PA modifié par 20% de SBM ou de SB[MA], jusqu'alors proche de celle du PA pur, chute pour atteindre celle des étalons avec 20% de Lotader ou d'EPR maléisé, à 130°C environ. Ce phénomène se produit au moment où la température atteint les  $T_g$  du PS et du PMMA, illustrant l'intérêt des phases rigides de SBM.

### **Module flexion 3 points**

Le Tableau 3 présente les modules flexion 3 points à 23°C et les MFI (235°C, 2.16 kg) d'échantillons de PA-12<sub>v</sub> extrudé seul et de mélanges extrudés du PA-12<sub>v</sub> avec 10 ou 20% de modifiant choc.

	Module flexion 3 points (MPa)	MFI (g/10min)
PA-12 <sub>v</sub> (exemple 1)	1283 ± 8	2.4 ± 0.1
PA-12 <sub>v</sub> / Lotader 4700 90/10 (exemple 2)	1086 ± 71	1.1
PA-12 <sub>v</sub> / Lotader 4700 80/20(exemple 3)	861 ± 66	0.5
PA-12 <sub>v</sub> / EPRm VA1801 90/10(exemple 4)	1083 ± 21	1.3
PA-12 <sub>v</sub> / EPRm VA1801 80/20 (exemple 5)	896 ± 18	0.6
PA-12 <sub>v</sub> / SBM-00.17 90/10(exemple 6)	1237 ± 40	1.4
PA-12 <sub>v</sub> / SBM-00.17 80/20(exemple 7)	1173 ± 7	0.4
PA-12 <sub>v</sub> / SB[MA]-237 80/20(exemple 8)	1233 ± 10	0.3

**Tableau 3. Module flexion 3 points à 23°C**

L'évolution du module de flexion de ces différents mélanges en fonction du taux de modifiant choc est représentée dans la Figure 2 (annexe 2).

A noter tout d'abord que les mesures du module de flexion sont en accord avec les mesures du module à 23°C en DMA.

Le produit réactif SB[MA] donne le module de flexion le plus élevé des modifiants choc à 20% dans le PA-12<sub>v</sub>. Alors que les mélanges étalons

entraînent une diminution quasi-linéaire très nette du module de flexion par rapport au PA pur avec l'augmentation du taux de modifiant choc (chute de 30% pour 20% de modifiant choc), l'addition de copolymères à blocs au PA ne mène qu'à une faible diminution du module de flexion (moins de 9% pour 20% de copolymère à blocs), qu'ils soient réactifs ou non.

### **Propriétés de résistance au choc Charpy entaillé**

Il existe quatre types de défaillance suite à un choc :

- 10 ♦ C = Rupture complète : rupture dans laquelle l'éprouvette se sépare en au moins deux morceaux.
- ♦ H = Rupture charnière : rupture incomplète telle que les deux parties de l'éprouvette tiennent seulement ensemble par une couche mince périphérique en forme de charnière ayant une faible rigidité résiduelle.
- 15 ♦ P = Rupture partielle : rupture incomplète qui ne correspond pas à la définition de la rupture charnière.
- ♦ N = Sans rupture : dans le cas où il n'y a pas de rupture, l'éprouvette est seulement pliée et entraînée entre les blocs supports, avec blanchissement éventuel dû à la contrainte.

20 Le Tableau 4 présente les propriétés de choc Charpy d'échantillons de PA-12<sub>v</sub> extrudé seul et de mélanges extrudés du PA-12<sub>v</sub> avec 10 ou 20% de modifiant choc.

	23°C	0°C	-10°C	-20°C	-30°C	-40°C
PA-12 <sub>v</sub> (exemple 1)	11.1 ± 0.8 (C)	8.6 ± 0.3 (C)		7.4 ± 0.2 (C)		7.7 ± 0.2 (C)
PA-12 <sub>v</sub> / Lotader 4700 90/10(exemple 2)	37 ± 5 (P/H)	24 ± 4 (C)	22 ± 3 (C)	17 ± 2 (C)	14.0 ± 0.9 (C)	11.2 ± 0.9 (C)
PA-12 <sub>v</sub> / Lotader 4700 80/20(exemple 3)	73 ± 12 (P)	79 ± 3 (P)	54 ± 5 (P/H)	29 ± 1 (H/C 4/1)	18 ± 2 (C)	13.5 ± 0.2 (C)
PA-12 <sub>v</sub> / EPRm VA1801 90/10(exemple 4)	53 ± 10 (P)	37 ± 8 (H)	38 ± 5 (C)	24 ± 5 (C)	27 ± 9 (C)	12.7 ± 0.5 (C)
PA-12 <sub>v</sub> / EPRm VA1801 80/20(exemple 5)	60 ± 11 (P)	50 ± 4 (P)	55 ± 6 (P/H)	47 ± 10 (P/H)	28 ± 4 (C)	24 ± 4 (C)
PA-12 <sub>v</sub> / SBM-00.17 90/10(exemple 6)	80 ± 2 (P)	22 ± 1 (C)	21.0 ± 0.8 (C)	20.2 ± 0.5 (C)	20.4 ± 0.7 (C)	19.5 ± 0.7 (C)
PA-12 <sub>v</sub> / SBM-00.17 80/20(exemple 7)	110 ± 3 (P)	103 ± 1 (P)	99 ± 4 (P)	95 ± 3 (P)	85 ± 2 (P)	37 ± 1 (C)
PA-12 <sub>v</sub> / SB[MA]-237 80/20(exemple 8)	53 ± 2 (P)	63 ± 1 (P)	60 ± 2 (P)	52 ± 1 (P)	23 ± 2 (C)	22.7 ± 0.7 (C)

Tableau 4. Propriétés de choc Charpy des échantillons de la série 3

Valeur de la résilience en kJ/m<sup>2</sup> (entre parenthèses le type de rupture)  
Moyenne et écart-type sur 10 mesures à 23 et -40°C et sur 5 mesures à 0, -10, -20 et -30°C

La Figure 3 (annexe 2) représente les courbes de choc Charpy pour ces différents mélanges extrudés comparés au PA-12<sub>v</sub> extrudé.

Il faut tout d'abord noter que les écarts-types sont beaucoup plus faibles pour les mélanges avec SBM et SB[MA] que pour ceux avec Lotader et EPRm.

Le copolymère SBM mène de loin au meilleur renforcement à 20% dans le PA-12<sub>v</sub>, avec une transition ductile-fragile comprise entre -40 et -30°C, et les valeurs de résilience les plus élevées de la série sur toute la gamme de températures étudiée (entre -40 et 23°C).

A 10% de SBM dans le PA, la température de transition ductile-fragile se situe entre 0 et 23°C, avec une valeur de résilience à 23°C comparable à celle avec 20% de Lotader et meilleure que celle avec 20% d'EPRm.

Le produit réactif SB[MA] à 20% dans le PA-12<sub>v</sub> est équivalent à 20% d'EPRm sur toute la gamme de températures, avec une transition ductile-fragile comprise entre -30 et -20°C.

Les clichés TEM des mélanges 80/20 PA-12<sub>v</sub> / Lotader 4700 et PA-12<sub>v</sub> / EPRm VA1801 marqués à l'acide phosphotungstique et PA-12<sub>v</sub> / SB[MA]-237 et PA-12<sub>v</sub> / SBM-00.17 marqués à OsO<sub>4</sub> sont reportés dans les Figures V-6a-d. Les particules de Lotader 4700, EPRm VA1801 et SB[MA]-237 dans la matrice de polyamide ne dépassent pas 400 nm, alors que les particules de SBM-00.17 vont jusqu'à atteindre 1.6 µm.

Le mélange avec le copolymère à blocs SBM obtenu à 260-290°C offre de loin la meilleure résistance au choc ainsi que le meilleur compromis "choc / module / fluidité" (Figure 4, annexe 3).

## REVENDEICATIONS

1. Composition thermoplastique à base de polyamide renforcé aux chocs comprenant :

5 I) de 60 à 99 % en poids du poids total de la composition d'au moins un polyamide (I),

II) de 1 à 40 % en poids du poids total de la composition d'au moins un copolymère à blocs (II) répondant à la formule générale suivante Y-B-Y' dans laquelle :

10 - B est un bloc élastomère, thermodynamiquement incompatible avec les blocs Y et Y',

- Y et Y' ont ou n'ont pas la même composition chimique entre eux, au moins l'un des deux blocs Y, Y' est partiellement ou entièrement constitué de polyméthacrylate de méthyle.

15 III) de 0 à 20 % en poids du poids total de la composition d'au moins un additif choc ,

le total de (II) et (III) ne dépassant pas 50 % en poids.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comprend préférentiellement :

20 de 70 à 98 % en poids de (I)

de 2 à 30% en poids de (II).

3. Composition selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que B est obtenu par la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène.

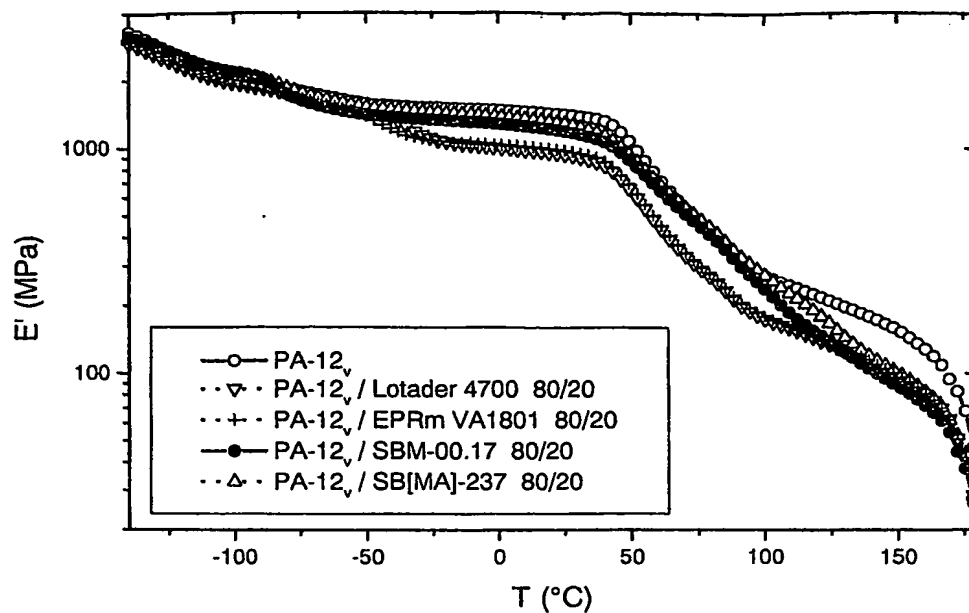
4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que B est obtenu par la polymérisation du butadiène.

5. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que Y et Y' sont obtenus par la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi le styrène, et les méthacrylates d'alkyle à chaîne courte tels que le méthacrylate de méthyle.

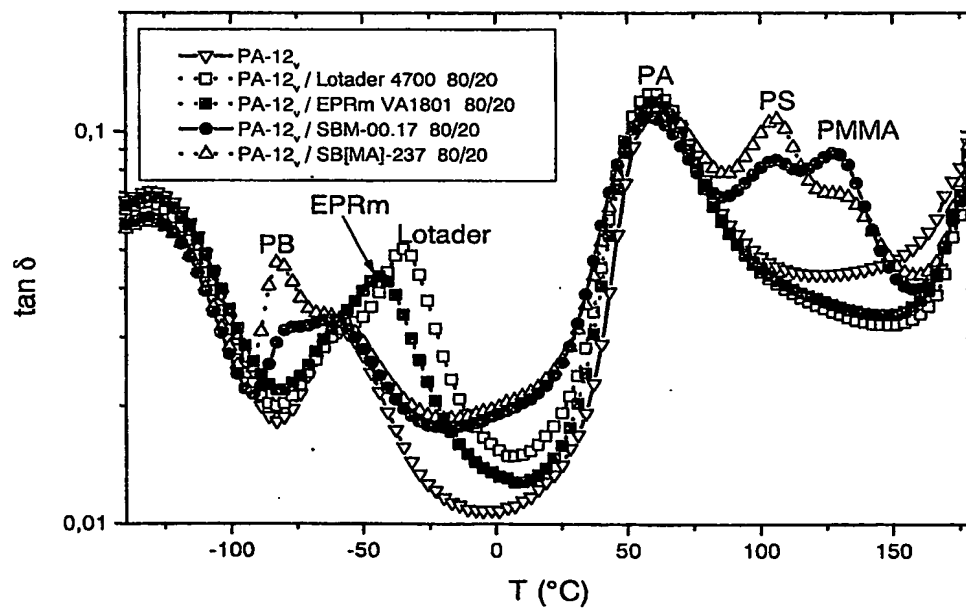
30



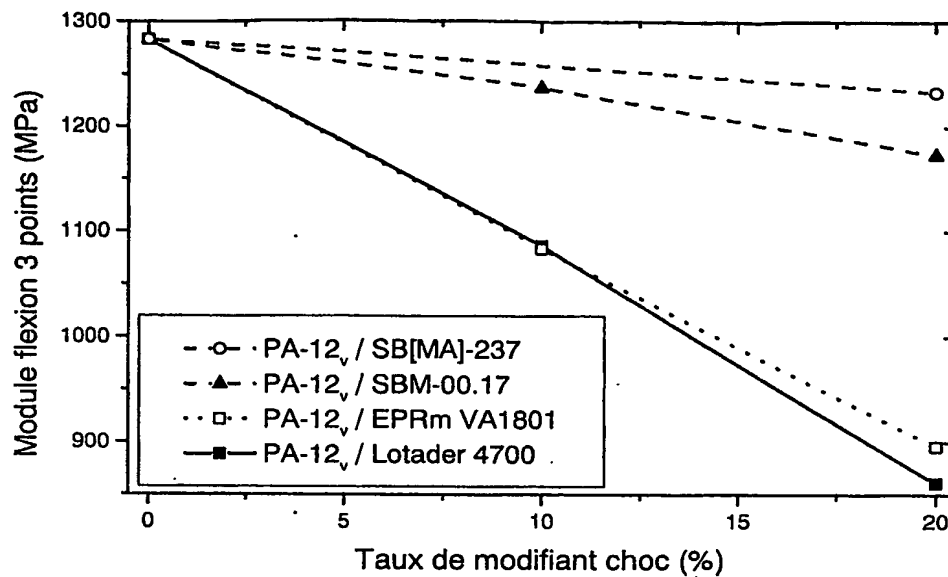
6. Composition selon la revendication 5 caractérisée en ce que Y est un bloc constitué majoritairement de styrène et que Y' est un bloc constitué majoritairement de méthacrylate de méthyle syndiotactique à un taux supérieur à 60 %.
- 5 7. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'additif choc est choisi dans le groupe contenant les élastomères tels que les EPDM ou les polyoléfines élastomères.
8. Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le polyamide (I) est au moins un polyamide choisi dans le groupe  
10 contenant les polyamides 4, 6, 10, 11, 12, 4-6, 6-9, 6-10, 6-12, 12-12.
9. Utilisation pour la réalisation de matériaux composites polyphasés d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8 en combinaison avec au moins un composé choisi parmi les fibres telles que fibres de verre, fibres de carbone ou autres dérivés du carbone, fibres métalliques ou  
15 fibres textiles.
10. Utilisation pour la réalisation d'alliages polymères d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8 en combinaison avec au moins un composé choisi parmi les polyamides et les polyoléfines.
11. Utilisation pour la réalisation d'objets par les techniques de  
20 transformation de matériaux thermoplastiques telles que l'injection, l'extrusion, le soufflage ou le moulage d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8.
12. Matériaux composites polyphasés obtenus selon la revendication 9.
13. Alliages polymères obtenus selon la revendication 10.
- 25 14. Objets selon la revendication 11.



**Figure 1-a.** Variation du module de conservation dynamique  $E'$  en fonction de la température pour différents échantillons de la série 3



**5 Figure 1-b.** Variation de  $\tan \delta$  en fonction de la température pour différents échantillons de la série 3



**Figure 2.** Courbes d'évolution du module flexion 3 points des différents mélanges de la série 3 en fonction du taux de modifiant choc

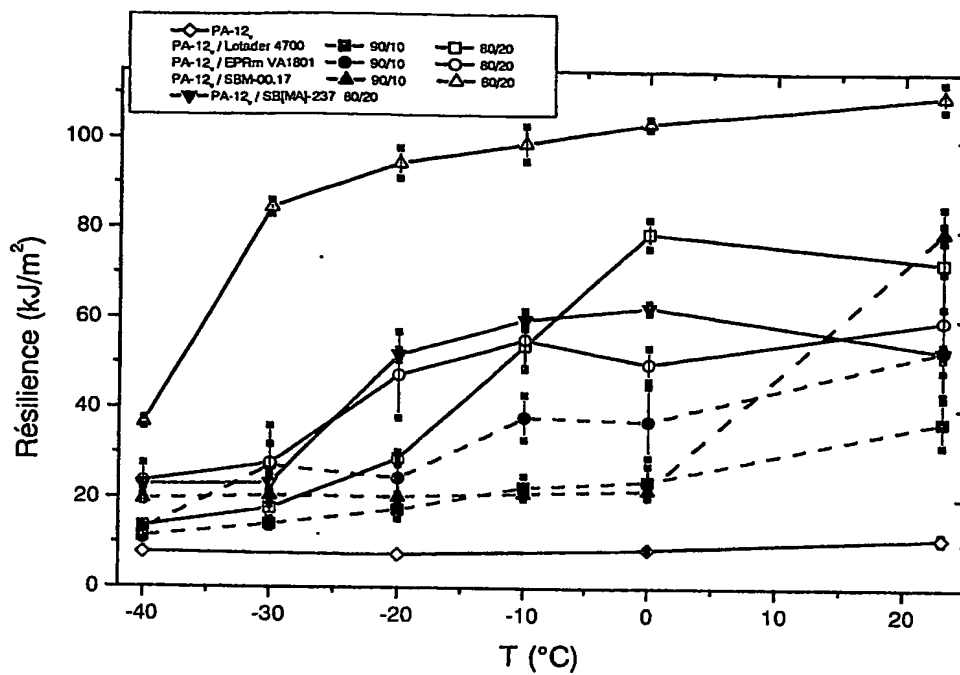
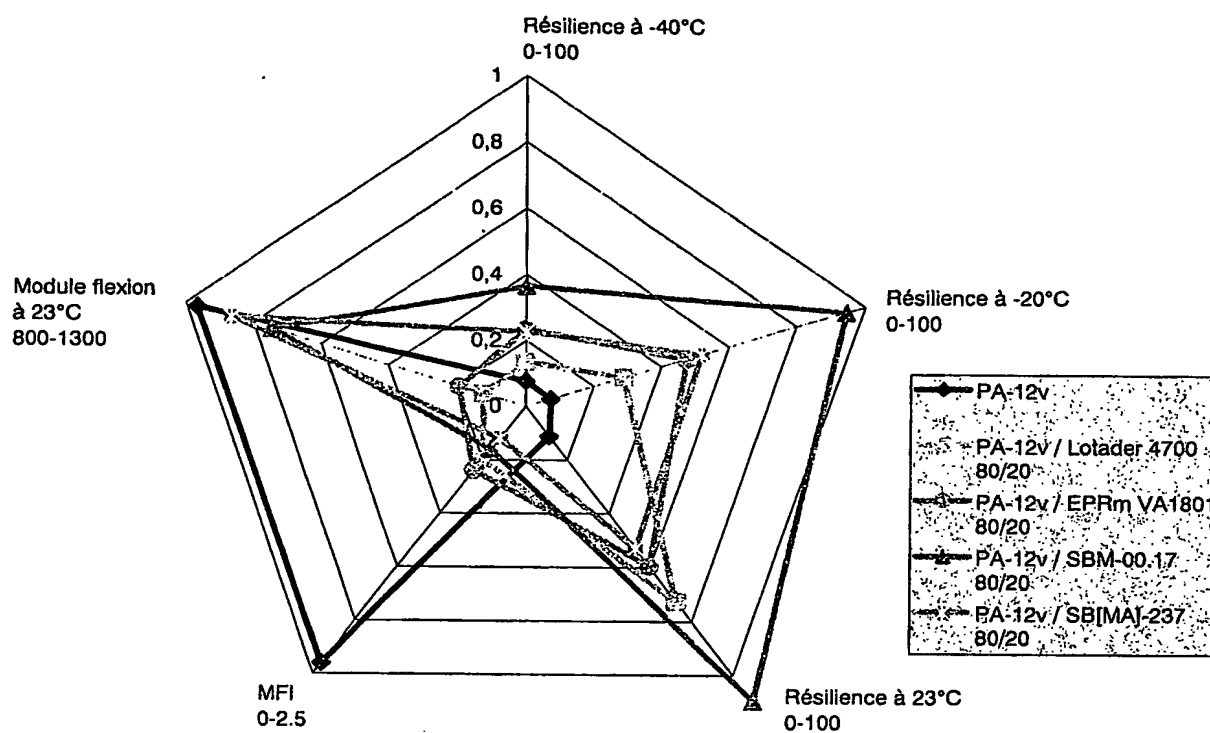


Figure 3. Courbes de choc Charpy des échantillons de la série 3



**Figure 4.** Corrélation entre les différentes propriétés (module de flexion, MFI, résiliences à -40, -20 et 23°C) des mélanges PA-12<sub>v</sub> / modifiant choc 80/20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/000048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08L77/00 C08L33/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 985 709 A (EMS CHEMIE AG) 15 March 2000 (2000-03-15) column 1, line 3-11 column 2, line 51 -column 3, line 5 column 3, line 31 -column 4, line 19 column 4, line 48 -column 5, line 4 column 5, line 30-46; claims 8-18; example 4 ---	1-8, 10, 11, 13, 14
X	EP 0 233 428 A (ATOCHEM) 26 August 1987 (1987-08-26) page 2, line 23 -page 3, line 30 page 4, line 1-55; claims; examples; table I ---	1-8, 10, 11, 13, 14 9, 12
Y	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 May 2004

Date of mailing of the international search report

28/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/000048

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 820 138 A (ATOFINA) 2 August 2002 (2002-08-02) page 3, line 13-35 page 13, line 5-37; claim 16 -----	1-14
Y	GB 1 047 069 A (DU PONT) 2 November 1966 (1966-11-02) page 1, line 31 -page 2, line 55 page 3, line 364; claims -----	9,12
A	EP 0 384 208 A (IDEMITSU KOSAN CO) 29 August 1990 (1990-08-29) page 2, line 6-9 page 3, line 14-44 page 4, line 20-45 page 5, line 33 -page 6, line 34 page 7, line 51 -page 8, line 25; claims -----	1-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/FR2004/000048

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0985709	A	15-03-2000	DE	19841234 C1	25-11-1999
			EP	0985709 A1	15-03-2000
			JP	2000095957 A	04-04-2000
			US	6296920 B1	02-10-2001
EP 0233428	A	26-08-1987	FR	2592388 A1	03-07-1987
			AT	46184 T	15-09-1989
			CA	1283232 C	16-04-1991
			CN	86108952 A , B	28-10-1987
			DE	3665475 D1	12-10-1989
			DK	631286 A	01-07-1987
			EP	0233428 A1	26-08-1987
			GR	3000159 T3	31-12-1990
			JP	1676364 C	26-06-1992
			JP	3036860 B	03-06-1991
			JP	62169852 A	27-07-1987
			NO	865160 A , B,	01-07-1987
			US	5883195 A	16-03-1999
FR 2820138	A	02-08-2002	FR	2820138 A1	02-08-2002
GB 1047069	A	02-11-1966	DE	1221009 B	14-07-1966
			FR	1411274 A	17-09-1965
EP 0384208	A	29-08-1990	JP	2209938 A	21-08-1990
			JP	2945404 B2	06-09-1999
			JP	2219843 A	03-09-1990
			JP	2820947 B2	05-11-1998
			JP	2258855 A	19-10-1990
			AT	111497 T	15-09-1994
			AT	168126 T	15-07-1998
			AU	621184 B2	05-03-1992
			AU	4871090 A	16-08-1990
			AU	634677 B2	25-02-1993
			AU	8819191 A	23-01-1992
			CA	2008663 A1	10-08-1990
			DE	69012370 D1	20-10-1994
			DE	69012370 T2	16-02-1995
			DE	69032472 D1	13-08-1998
			DE	69032472 T2	12-11-1998
			EP	0384208 A2	29-08-1990
			EP	0557836 A2	01-09-1993
			FI	970010 A	02-01-1997
			KR	9601621 B1	03-02-1996
			KR	9601622 B1	03-02-1996
			US	5270353 A	14-12-1993



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De...de Internationale No

PCT/FR2004/000048

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08L77/00 C08L33/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 985 709 A (EMS CHEMIE AG) 15 mars 2000 (2000-03-15) colonne 1, ligne 3-11 colonne 2, ligne 51 -colonne 3, ligne 5 colonne 3, ligne 31 -colonne 4, ligne 19 colonne 4, ligne 48 -colonne 5, ligne 4 colonne 5, ligne 30-46; revendications 8-18; exemple 4	1-8,10, 11,13,14
X	EP 0 233 428 A (ATOCHEM) 26 août 1987 (1987-08-26)	1-8,10, 11,13,14
Y	page 2, ligne 23 -page 3, ligne 30 page 4, ligne 1-55; revendications; exemples; tableau I	9,12
	---	
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/05/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Otegui Rebollo, J

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 820 138 A (ATOFINA) 2 août 2002 (2002-08-02) page 3, ligne 13-35 page 13, ligne 5-37; revendication 16 -----	1-14
Y	GB 1 047 069 A (DU PONT) 2 novembre 1966 (1966-11-02) page 1, ligne 31 -page 2, ligne 55 page 3, ligne 364; revendications -----	9,12
A	EP 0 384 208 A (IDEMITSU KOSAN CO) 29 août 1990 (1990-08-29) page 2, ligne 6-9 page 3, ligne 14-44 page 4, ligne 20-45 page 5, ligne 33 -page 6, ligne 34 page 7, ligne 51 -page 8, ligne 25; revendications -----	1-14

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document International No

PCT/FR2004/000048

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0985709	A	15-03-2000	DE 19841234 C1 EP 0985709 A1 JP 2000095957 A US 6296920 B1	25-11-1999 15-03-2000 04-04-2000 02-10-2001
EP 0233428	A	26-08-1987	FR 2592388 A1 AT 46184 T CA 1283232 C CN 86108952 A ,B DE 3665475 D1 DK 631286 A EP 0233428 A1 GR 3000159 T3 JP 1676364 C JP 3036860 B JP 62169852 A NO 865160 A ,B, US 5883195 A	03-07-1987 15-09-1989 16-04-1991 28-10-1987 12-10-1989 01-07-1987 26-08-1987 31-12-1990 26-06-1992 03-06-1991 27-07-1987 01-07-1987 16-03-1999
FR 2820138	A	02-08-2002	FR 2820138 A1	02-08-2002
GB 1047069	A	02-11-1966	DE 1221009 B FR 1411274 A	14-07-1966 17-09-1965
EP 0384208	A	29-08-1990	JP 2209938 A JP 2945404 B2 JP 2219843 A JP 2820947 B2 JP 2258855 A AT 111497 T AT 168126 T AU 621184 B2 AU 4871090 A AU 634677 B2 AU 8819191 A CA 2008663 A1 DE 69012370 D1 DE 69012370 T2 DE 69032472 D1 DE 69032472 T2 EP 0384208 A2 EP 0557836 A2 FI 970010 A KR 9601621 B1 KR 9601622 B1 US 5270353 A	21-08-1990 06-09-1999 03-09-1990 05-11-1998 19-10-1990 15-09-1994 15-07-1998 05-03-1992 16-08-1990 25-02-1993 23-01-1992 10-08-1990 20-10-1994 16-02-1995 13-08-1998 12-11-1998 29-08-1990 01-09-1993 02-01-1997 03-02-1996 03-02-1996 14-12-1993